

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEIT DER
ELEKTRONENAUSTAUSCHREAKTION ZWISCHEN
Tl(I) UND Tl (III) VON DER
DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE DES LÖSUNGSMITTELS

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Rafael Pujol Solanes
aus Lérida (Spanien)

1963

1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan: Prof.Dr. W.Franz

1. Gutachter: Prof.Dr. H.Hartmann

2. Gutachter: Prof.Dr. H.Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 27.2.1964

Tag der Promotion: 2.3.1964

Meinen Eltern

in Dankbarkeit zugeeignet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hartmann, bin ich für das stete Interesse und die großzügige Förderung, welche er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, zu tiefem Dank verpflichtet.

Frau Dr. Ilse habe ich für zahlreiche Anregungen, die sie mir auf radiochemischem Gebiet zuteil werden ließ, besonders zu danken.

Mein herzlicher Dank gebührt der Hermann-Schlosser-Stiftung für die mir in der letzten Zeit gelegentlich gewährten Beihilfen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die materielle Unterstützung der Arbeit.

Inhaltsübersicht

A) Einleitung	Seite 7
B) Theoretische Betrachtungen	11
C) Methodik der kinetischen Messungen und die Ergebnisse ihrer Durchführung	
I Darstellung und Analyse der Stoffe	14
II Trennungungsverfahren	18
III Aktivitätsbestimmung	20
IV Markierung	25
V Arbeitsgang	28
VI Meßergebnisse	29
D) pH - Messungen an HClO_4 in Wasser und Wasser - Dioxan - Gemischen	
I Ausführung der Messungen	38
II Meßergebnisse	41
E) Leitfähigkeitsmessungen an TlClO_4 in Wasser - Dioxan - Gemischen	
I Einführung	42
II Ausführung der Messungen	46
III Meßergebnisse	48

	Seite
F) Diskussion der Versuchsergebnisse	49
G) Zusammenfassung	59
Anhang	66
Literaturverzeichnis	69

A) Einleitung

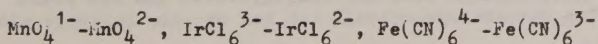
Die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion gehört zur Gruppe der Redox-Reaktionen. Da es sich speziell um eine Reaktion zwischen Ionen des gleichen Elementes handelt, wird sie als Elektronenaustauschreaktion bezeichnet, wenn auch der Elektronenaustauschvorgang für alle Redoxprozesse charakteristisch ist.

Elektronenaustauschreaktionen, sowie relativ einfache Redoxsysteme sind in den letzten Jahren vor allem mit Hilfe von Markierungsmethoden Gegenstand zahlreicher kinetischer Arbeiten gewesen.

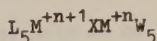
Auch wenn bis heute noch keine allgemeingültige Theorie für die Behandlung von Elektronenaustauschreaktionen aufgestellt ist, so weiß man doch, daß der Elektronenaustausch bei einer großen Anzahl der untersuchten Redoxsysteme nach zwei voneinander verschiedenen Mechanismen erfolgen kann.¹⁾

Der erste Mechanismus ist dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenübergang ohne Veränderung der primären Ligandensphären sowohl des Oxydations-, als auch des Reduktionsmittels erfolgt d.h., es gibt keine Überlagerung der Ligandensphären der Reaktionsteilnehmer bei der Bildung des aktivierten Komplexes. Es findet ein direkter Elektronenaustausch statt.

Zu dieser Gruppe gehören die Systeme:



Ein zweiter Reaktionsweg ist dadurch gegeben, daß der Elektronenaustausch über einen Brückenmechanismus erfolgt. Der aktivierte Komplex kann dann wie folgt dargestellt werden:



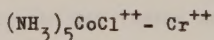
Hierbei sind L, X und W Liganden, die gleich sein können, und M die reagierenden Ionen.

Dieser Mechanismus ist durch Veränderung in der primären Ligandensphäre von mindestens einem der Reaktionsteilnehmer charakterisiert.

Ein weiteres Merkmal ist, daß die primären Ligandensphären der reagierenden Ionen sich in dem aktivierten Komplex überlagern.

Bei diesen Mechanismen wird der Ligand in Brückenstellung zwischen den Reaktionspartnern ausgetauscht.

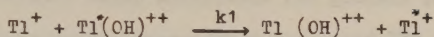
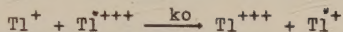
Zu dieser Gruppe gehört das System:²⁾



Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Elektronenaustauschreaktion zwischen Tl (I) und Tl (III) von der Tl(I)-Tl(III)- und der H^+ -Konzentration in $HClO_4$ - $NaClO_4$ -Mischungen und von der Temperatur wurde von Prestwood und Wahl³⁾ untersucht. Es wurde folgendes gefunden:

- a) Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich des Tl(I) und Tl(III).
- b) Der Elektronenaustausch erfolgt auf zwei Reaktionswegen, nämlich über das hydrolysierte und das nicht

hydrolysierte Tl(III)-Ion:



c) Die Reaktion verläuft nach folgendem Zeitgesetz:

$$k = k_0 + k_1 K_h [\text{H}]^{-1}$$

Hierbei sind k_0 und k_1 die Geschwindigkeitskonstanten der zwei Elementarprozesse und K_h die Hydrolysenkonstante des Tl (III).

Als Werte für k_0 und $k_1 K_h$ bei $24,8^\circ\text{C}$ und bei einer Ionenstärke von $\mu = 3,68$ wurden erhalten:

$$k_0 = 0,157 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec.} \quad k_1 K_h = 0,0685 \text{ sec}^{-1}.$$

Allerdings ist bei einer Ionenstärke von $\mu = 1$ eine Abweichung von diesem Zeitgesetz zu verzeichnen.⁴⁾ Bei der Erhöhung der H^+ -Konzentration von $0,5 \text{ Mol/l}$ auf $1,0 \text{ Mol/l}$ nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion zu.

Eine Untersuchung der Reaktion bei einer Ionenstärke von $\mu = 6$ ⁵⁾ ergab auch, daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit zunehmender H^+ -Konzentration abnimmt, aber nicht nach dem oben genannten Zeitgesetz, sondern nach:

$$\frac{1}{k} = \frac{[\text{H}^+]}{k_2 K_h} + \frac{1}{k_2}$$

was zur Folge hätte, daß nur das hydrolysierte Tl(III)-Ion an der Reaktion beteiligt wäre.

Die spätere Ermittlung der K_h von Biedermann⁶⁾ erlaubte die Konfrontierung beider Auffassungen.⁷⁾

Dabei stellte sich heraus, daß die erste Auffassung die richtige war, so daß der Elektronenaustausch auf den

beiden erwähnten Reaktionswegen erfolgt.

Auch wenn zur Klärung des Einflusses eines Zusatzes von Cl^- , Br^- und CN^- Ionen ein Brückenmechanismus vorgeschlagen wurde, gibt es doch keinen schlüssigen Beweis für die Berechtigung dieser Annahme.

Die vorliegende Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der DK des Lösungsmittels wurde in der Erwartung durchgeführt, Angaben über den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen.

Die DK des Lösungsmittels wurde durch Zugabe von Dioxan zu Wasser geändert. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wurde in Lösungen verschiedener Ionenstärken und verschiedener H^+ -Konzentrationen in HClO_4 -Mischungen ermittelt.

B) Theoretische Betrachtungen

Der Einfluß der DK auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ionenreaktionen ist von Debye⁸⁾ untersucht worden. Er geht von der Überlegung aus, daß ein Zusammenstoß zweier Ionen gleichen Ladungsvorzeichens nur dann möglich ist, wenn die thermische Energie in der Stoßrichtung genügend groß ist, um die elektrostatische Abstößungsenergie der Ionen zu überwinden. Die mit Hilfe statistischer Methoden abgeleitete Beziehung lautet:

$$\log \frac{k_0}{k_0^*} = \frac{Z_A Z_B e_0^2}{2,303 kT (r_A + r_B)} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (a)$$

$r_A + r_B$ bedeutet darin den für die Reaktion A und B notwendigen Minimalabstand, und ϵ sind die verschiedenen DK, k die Boltzmann-Konstante, Z_A und Z_B die Ladungszahlen der Ionen, e_0 die Elementarladung und T die absolute Temperatur.

Aus der Gleichung folgt für die DK-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d \log k_0}{d (1/\epsilon)} = - \frac{Z_A Z_B e_0^2}{2,303 kT (r_A + r_B)} \quad (b)$$

$\log k_0$ gegen $1/\epsilon$ aufgetragen, sollte also eine Gerade mit der durch Gleichung (a) vorgeschriebenen Steigung ergeben. Mit zunehmender DK des Lösungsmittels sollte die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Ionen gleichen

Vorzeichens zunehmen, von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens abnehmen.

Diese Forderung der Theorie ist in zahlreichen Fällen qualitativ und quantitativ bestätigt worden, solange die DK einen Wert von etwa 65 nicht unterschreitet. Die Abweichungen von der Theorie bei noch kleineren DK-Werten lassen sich durch die Bildung assoziierter Ionenpaare deuten.

k_0 und k_0^* in den Gleichungen (a) und (b) sind die Geschwindigkeitskonstanten in ideal verdünnten Lösungen, also für $\mu \rightarrow 0$. Diese Werte können durch Extrapolation auf $\mu = 0$ mit Hilfe der Debye-Hückelschen Gleichung

$$\log k = \log k_0 + \frac{2 A Z_A Z_B \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}$$

ermittelt werden, falls sie im experimentell untersuchten Ionenstärkebereich gültig ist.

Die Faktoren A und B sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$A = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}}$$

a bedeutet den "Ionendurchmesser". Man sieht, daß wegen des Faktors $Z_A Z_B$ bei Reaktionen zwischen Ionen gleichen Vorzeichens positive Salzeffekte auftreten sollten und daß wegen des Eingehens der DK in die Faktoren A und B eine Beeinflussung dieses Salzeffektes durch eine Änderung der DK zu erwarten ist. Die Beeinflussung soll einen Effekt bewirken, der dem elektrostatischen entgegenge-

setzt ist, d.h., bei Reaktionen zwischen Ionen gleichen Vorzeichens soll eine Abnahme der DK eine Zunahme der Geschwindigkeit hervorrufen.

C) Methodik der kinetischen Messungen und die Ergebnisse ihrer Durchführung

I. Darstellung und Analyse der Stoffe

Das TlClO_4 wurde durch Abrauchen einer Lösung von TlNO_3 mit HClO_4 und Reduktion der dabei entstehenden kleinen Anteile von Tl(III) -Perchlorat durch H_2O_2 dargestellt. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man sehr reines TlClO_4 .

Der TlClO_4 -Gehalt der Ausgangslösung wurde gravimetrisch auf folgende Weise bestimmt: Die Tl(I) -Lösung, die ungefähr $1\text{mg. Tl(I)}/\text{cm}^3$ enthält, wird mit verdünnter NH_3 -Lösung (2:1) ($3\text{cm}^3\text{NH}_3$ auf 100cm^3 Lösung) versetzt. Nach Erhitzen auf 70° bis 80°C wird langsam und unter Umrühren mit 10 %iger K_2CrO_4 -Lösung gefällt; die Lösung soll schließlich etwa 2 %ig an K_2CrO_4 sein. Nach mindestens 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und eine Stunde lang bei 120° bis 130° getrocknet.⁹⁾ Der durch Einwaage einer bestimmten Salzmenge erhaltene Konzentrationswert für Tl(I) stimmt mit der berechneten Konzentration sehr gut überein.

Die $\text{Tl(ClO}_4)_3$ -Lösung wurde durch Lösung von braunem Tl_2O_3 mit HClO_4 erhalten.

Das braune Tl_2O_3 wurde durch Oxydation einer alkalischen TlNO_3 -Lösung mit H_2O_2 dargestellt. Eine 2- bis 3 %ige Tl(I) -Lösung, die etwa 3 - 5 % freies Alkali enthält, wird bei

Zimmertemperatur und unter ständigem Umschütteln allmählich mit konzentrierter H_2O_2 -Lösung versetzt. Nach sechsstündigem Stehen unter zeitweisem Umschütteln wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser von Zimmertemperatur und schließlich mit absolutem Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erreichen, soll die Oxydation des Thalloxalzes und die Fällung als Thallioxyd mit Hydrogenperoxyd ohne merkliche Erwärmung der Fällungsflüssigkeit erfolgen. Das Hydrogenperoxyd wird deshalb in kleinen Portionen der Fällungsflüssigkeit zugefügt. Nach jeder Zugabe wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem entstandenen dunkelfarbigem Niederschlag kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, um die Umwandlung in das schokoladenbraune Thallioxyd zu beschleunigen. Danach wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem jetzt braunen Thallioxyd rasch wieder abgekühlt.

Die Ausbeute betrug 70 %. ¹⁰⁾ Der Gehalt der Lösung an Tl (III)-Ion wurde durch Titration mit Titriplex (Merck) bestimmt. Dazu wird die Lösung, die in 100cm^3 etwa 50mg Tl enthalten darf, zuerst mit Standardacetatlösung ($\text{pH} = 4,62$) auf einen pH-Wert von etwa 5 gebracht. Als Indikator dient eine Lösung von 0,1 g. 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) (Merck) in 100 g absolutem Äthylalkohol p.A.

Die H^+ -Konzentration der Tl(III)-Lösung wird nach Reduktion des Tl(III) mit H_2O_2 durch Titration mit einer NaOH-Standardlösung ermittelt.

Um den kleinen Anteil von $Tl(I)$ in der $Tl(III)$ -Lösung, welcher in Tl_2O_3 immer vorhanden ist, zu bestimmen, wurde das $Tl(III)$ mit H_2O_2 reduziert und die gesamte Tl -Konzentration gravimetrisch, wie oben erwähnt wurde, bestimmt. Die durch Differenz erhaltene Tl^+ -Konzentration betrug 3 % der $Tl(III)$ -Konzentration.

Die $HClO_4$ -Lösung wurde aus konzentriertem $HClO_4$ p.A. (Merck) hergestellt, die Konzentration der Lösung wurde volumetrisch mit $NaOH$ -Standardlösung bestimmt.

Das Dioxan (reinst.Merck) wurde vor seiner Verwendung nach der folgenden Vorschrift gereinigt: Das Dioxan wird mit Salzsäure versetzt und etwa 12 Stunden unter Durchleiten eines Stickstoffstromes am Rückflußkühler auf $115-120^\circ$ erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird der Flüssigkeit zur Entfernung der Säure und des Wassers Ätzkali zugesetzt, das Ätzkali wird so lange in kleinen Portionen zugefügt, bis es sich bei weiterer Zugabe zu der sich bildenden wässrigen Schicht nicht mehr löst. Nach deren Abtrennung wird nochmals mit Ätzkali behandelt, um die Trocknung möglichst weitgehend durchzuführen. Zur Beseitigung der letzten Spuren an Wasser und Säure wird das Dioxan schließlich unter Feuchtigkeitsausschluß über Natrium am Rückflußkühler gekocht, bis nach längerer Zeit (etwa 12 Std.) unangegriffenes Natrium in Form von blanken Kugeln in der Flüssigkeit schwimmt. Anschließend wird das Dioxan von

dem Natrium bei normalem Druck abdestilliert. Es wird nur die Fraktion aufgefangen, für die der Siedepunkt nahezu konstant bleibt; dieser liegt für 760 mm bei 101°C . Der Schmelzpunkt des soweit gereinigten Dioxans liegt etwa bei $11,75^{\circ}$.

Zur völligen Reinigung wird das Dioxan in einer Eis-Kochsalzmischung ausgefroren. Während des Gefrierens wird die Flüssigkeit dauernd bewegt. Man läßt etwa $\frac{2}{3}$ der Menge gefrieren. Das Ausfrieren muß so lange wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt des reinen Dioxans von $11,8^{\circ}\text{C}$ erreicht ist.

Das Dioxan wurde zur Sicherheit auf Abwesenheit von Peroxyden mit Aldehyd geprüft.¹⁰⁾

II. Trennungsverfahren

Die zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion notwendige Trennung der beiden Thalliumwertigkeiten erfolgte durch Fällung des Tl(I) als Tl_2CrO_4 . Das Tl(III) bleibt dabei als $\text{Tl}(\text{CN})_6^{3-}$ gelöst. Dafür werden 5cm^3 der Reaktionslösung zu 7cm^3 des Fällungsmittels zugegeben, das sich in einem Zentrifugenglas befindet und folgende Zusammensetzung hat: $0,5\text{M Na}_2\text{CrO}_4$, $1,0\text{M NaCN}$, $2,0\text{M NH}_4\text{OH}$.³⁾

Um die durch die Neutralisierung des in dem Reaktionsgemisch enthaltenen HClO_4 entstandene Wärme abzuführen, wurde das Fällungsmittel in einem Eisbad gekühlt.

Nach 15-minütigem Stehen wurde zentrifugiert, 9cm^3 der dekantierten Lösung abpipetiert und ihre Aktivität gemessen.

Da das kalt gefällte Tl_2CrO_4 sich nicht gut zusammenballt, war mitunter eine Filtration nach dem Zentrifugieren notwendig.

Die Trennung der beiden Thalliumwertigkeiten durch Fällung verursacht den sogenannten "Nullzeitaustausch". Die ermittelten Austauschgeraden gehen zur Austauschzeit $t=0$ nicht durch den Austauschpunkt 0, sondern weichen zur Zeit 0, ebenso wie bei allen anderen Austauschzeiten t , von einem zusätzlichen und bei konstanten Bedingungen konstanten Austauschwert ab. Dieser "Nullzeitaustausch" hängt mit der Bildung des Niederschlages zusammen. Je nach der Fällung

werden sehr verschiedene "Nullzeitaustauschbeträge" erhalten. Bei der von uns angewandten Fällung ist der "Nullzeitaustausch" am kleinsten.³⁾ Er beträgt etwa 6 %.

Der "Nullzeitaustausch" wird durch einen heterogenen Austausch zwischen dem festen $Tl(I)$ Niederschlag und dem gelösten $Tl(III)$ verursacht.¹¹⁾ Da aber dieser heterogene Austausch nur während der Bildung des Niederschlages stattfindet, ist sein Betrag unabhängig von der Dauer des Zusammenbleibens des Niederschlages mit der Lösung. Das wird durch die Übereinstimmungen der Aktivitätsmessungen von Lösungen bestätigt, die verschiedene Zeiten in Kontakt mit dem CrO_4Tl_2 -Niederschlag waren.

III. Aktivitätsbestimmung

Meßgeräte

Die verhältnismäßig hohe Energie der β -Strahlung des $Tl\ 204$ und die Beschränkung der Zählung auf nicht zu große Impulsraten erlaubt die Verwendung eines Geiger-Müller-Zählrohrs.

Es wurde das Impulszählgerät FH-90 von Friesseke & Hoepfner verwendet, an das ein Glockenzählrohr angeschlossen war. Der Detektor war mit einem dünnen ($4-6\text{mg/cm}^2$) Glimmerfenster von 25cm Durchmesser abgeschlossen.

Die Zählrohrfüllung besteht aus Argon mit organischem Löschdampfbzusatz. Seine Auflösungszeit liegt bei etwa 400 sec. Um eine Totzeitkorrektur vernachlässigen zu können, dürfen die Impulsraten einem Wert von 5000 Imp/min nicht übersteigen. Bei dieser Impulsrate beträgt der Zählverlust 1 %. ¹²⁾ Aus der Charakteristik ergibt sich ein Plateau von ca. 300 volt und eine Steigung von 5 % / 100 v. Gemessen wird 150 volt oberhalb des Plateaubeginns also bei 1,5 KV. Der Mülleffekt des Detektors in einer Bleikammer liegt bei 15 Imp/min.

Äußere Bedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Aufgabe gestellt, mehrere radioaktive Präparate einer Versuchsreihe miteinander zu vergleichen. Für relative Messungen muß lediglich vorausgesetzt werden, daß alle miteinander zu vergleichenden

Messungen unter den selben Meßbedingungen durchgeführt wurden, d.h. Form und Material der Probeschälchen, Geometriefaktor, Selbstabsorption und Selbststreuung sollen bei allen Messungen gleich sein.

Die hohe Energie der β -Strahlung des $Tl-204$ ermöglicht die Messung von Präparaten in flüssiger Form. Es wird die Aktivität der Flüssigkeit gemessen, die nach der Filtration des durch Fällung entstandenen Thalliumchromat-Niederschlags das dreiwertige Thallium enthält. Die (unmittelbare) Messung der Proben in flüssiger Form bedeutet eine wesentliche Abkürzung der gesamten Versuchsdauer und den Fortfall einer Reihe von Fehlermöglichkeiten, die mit der Überführung der flüssigen Proben in feste Form verbunden sind. Außerdem hat man in flüssigen Präparaten praktisch immer eine homogene Aktivitätsverteilung und leicht reproduzierbare Geometrieverhältnisse.

Bei den Proben jeder Meßreihe waren Art und Dichte der Meßflüssigkeit gleich.

Die Proben wurden in Petri-Glasschalen von 42 mm Durchmesser mit etwa 16 mm hohem Rand und 2 mm Bodendicke gemessen, Es wurde immer das gleiche Volumen von Meßflüssigkeit verwendet (9cm^3). Da aber die Probeschälchen nicht genau die gleiche Form hatten, bestand die Möglichkeit, daß die Selbstabsorption, die Selbststreuung und der Geometriefaktor bei den verschiedenen Proben einer Meßreihe unterschiedliche Werte hatten.

Ein Teil der β -Teilchen wird im Präparat selbst absorbiert. Das Verhältnis von gemessener Aktivität I_d zu der Gesamtaktivität I_0 wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha d}$$

α ist der Absorptionskoeffizient und d die Schichtdicke der Probe in mg/cm^2 .

Damit kleinere Änderungen in der Dicke der Probe die gemessene Aktivität nicht beeinflussen, gibt es die Möglichkeit, die Probe so dick zu halten, daß "Sättigungsabsorption" vorliegt. Die Minstdicke solcher Präparate muß gleich der "praktischen" Reichweite R sein. Praktisch reichen Schichten von $0,75R$ aus, weil die Strahlung aus den untersten Schichten sehr gering ist und die Strahlenabsorption im Zählrohrfenster noch hinzugerechnet werden muß. Die β -strahlung des Tl-204 hat eine maximale Reichweite von $295\text{mg}/\text{cm}^2$. Seine Sättigungsdicke beträgt:

$$0,75 \times 295 = 221\text{mg}/\text{cm}^2$$

Bei allen in dieser Arbeit gemessenen Proben hatte die Schichtdicke einen Wert von mindestens $650\text{mg}/\text{cm}^2$, sie lag also oberhalb der Sättigungsdicke.

Die Selbststreuung, die zu einer Erhöhung der Zählrate führen könnte, kann bei den gegebenen Meßbedingungen - wegen der großen Schichtdicken der Proben - vernachlässigt werden. Das gleiche gilt auch für die Rückstreuung. Die

Teilchen, die an der Präparatunterlage rückgestreut werden, können das Präparat nicht durchdringen, da alle Proben in "dicker Schicht" vorliegen.

Unter diesen Versuchsbedingungen war die einzige Fehlerquelle, die aus den kleinen Unterschieden in der Form der Schälchen entstehen konnte, durch mögliche Unterschiede in dem Abstand der Flüssigkeitsoberfläche zum Zählrohrfenster gegeben.

Es wurden nur Schälchen verwendet, bei denen der Fehler höchstens 0,5 % über dem statistischen Fehler lag. In der Tabelle I sind die Impulsraten von einer mit verschiedenen Schälchen und mit derselben Meßflüssigkeit durchgeführten Meßreihe angegeben.

Tabelle 1

Zählimpulse von verschiedenen Probeschälchen mit derselben Meßflüssigkeit

Zt.(min.)	Impulszahl m	Mittelwert m	m - m	statis.Fehler absolut
17	10488	10383	105	± 104
17	10268		- 115	± 102
17	10253		- 130	± 102
17	10404		+ 21	± 104
17	10502		+ 119	± 105

Eine weitere mögliche Fehlerquelle bei der Messung von Präparaten in flüssiger Form ist die Erhöhung der Konzentration der aktiven Flüssigkeit durch Verdunsten des

Lösungsmittels. Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, tritt - bei der in dieser Arbeit verwendeten Meßflüssigkeit - in der ersten Stunde keine Veränderung des Meßeffectes auf. Die Proben wurden stets unmittelbar nach ihrer Herstellung gemessen.

Tabelle 2

Zählimpulse von demselben Präparat gemessen nach
verschiedenen Zeitabständen

Zt. (min.)	Impulszahl
15	1178
nach 30 15 min.	1199
nach 60 15 min.	1150

IV. Markierung

Zur quantitativen Verfolgung der Reaktion mußte einer der beiden Reaktionsteilnehmer mit $Tl-204$ markiert werden.

Das Zerfallschema des $Tl-204$ lautet:

β -Strahlung 0,764 MeV (96 %)

K -Einfang (4 %)

Seine Halbwertszeit beträgt 3,56 Jahre.

Die notwendige spezifische Aktivität des markierten Stoffes wird durch die äußeren Bedingungen und durch die Arbeitsweise festgelegt.

Bei einem Nulleffekt von 15 Imp./ min des verwendeten Gerätes liegt die untere Grenze der quantitativ auswertbaren Zählrate bei 100 Imp./min.

Um in der ersten Halbwertszeit 5 Proben entnehmen zu können, deren Aktivität sich um jeweils etwa 100 Imp. unterscheiden soll, muß die Aktivität der Meßprobe in der ersten Halbwertszeit 500 Imp. betragen. In der Halbwertszeit ist

$$\frac{X_{1/2}}{X_{\infty}} = 0,5$$

Hierbei ist $X_{1/2}$ die Aktivität der Meßprobe in der Halbwertszeit, X_{∞} die Aktivität der Meßprobe nach Ablauf der Reaktion die, wie folgt, im Zusammenhang mit der Gesamtaktivität der Probe X_g steht:

$$X_{\infty} = \frac{X_g}{a + b}$$

a = Gesamtkonzentration des Stoffes, deren Aktivitätszunahme bei der Berechnung der Geschwindigkeit verwendet wird.

b = Konzentration des anderen Reaktionsteilnehmers
(aktiven plus inaktiven).

$\frac{a}{a+b}$ betrug bei den meisten Versuchen $\approx 0,8$.

Die Gesamtaktivität jeder Probe muß also

$$X_g = \frac{500}{0,5 \cdot 0,8} = 1250 \text{ Imp./min.}$$

Der absolute Wirkungsgrad unserer Meßanordnung d.h., das Verhältnis $\frac{x}{N}$ zwischen den vom Zählrohr gezählten Teilchen x und den vom Präparat ausgestrahlten Teilchen N, ist $\approx 18 \cdot 10^{-4}$. Um eine Zählrate von 1250 Imp./min. zu bekommen, soll also jede Probe eine Gesamtaktivität von

$$\frac{1250}{18 \cdot 10^{-4} \cdot 2,2 \cdot 10^6} = 0,314 \mu\text{C}$$

haben. ($2,2 \times 10^6$ Zerfällen/min. = $1 \mu\text{C}$)

Unter Berücksichtigung der in dem Trennungsvorgang erwähnten Mengen an Fällungslösung, Reaktionslösung und Meßprobe bekommt man für die Aktivität der Reaktionslösung einen Wert von $0,045 \mu\text{C/cm}^3$.

Die Konzentrationen und Aktivitäten der verwendeten radioaktiven Lösungen waren:

$\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ 0,051 Mol/l.

HClO_4 1,6 Mol/l.

Aktivität $4 \mu\text{C/cm}^3$

TlClO_4 0,1 Mol/l.

Aktivität $2,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C/cm}^3$

Zur Herstellung der Reaktionslösungen wurden geeignete Mengen dieser radioaktiven Lösung verwendet, um zumindest die spezifische Aktivität von $0,045 \mu\text{C/cm}^3$ zu

erreichen.

Für unsere Untersuchung stand eine wässrige TlSO_4 -Lösung mit der spezifischen Aktivität von $0,32\text{mC/mgTl}$ zur Verfügung. (Geliefert von The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire, England)

Zur Darstellung von radioaktivem $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ wurde eine geeignete Menge radioaktives TlSO_4 mit inaktivem TlNO_3 versetzt, die Mischung, wie in C.I beschrieben, mit H_2O_2 oxydiert und das gefällte radioaktive Tl_2O_3 mit HClO_4 gelöst.

Das radioaktive TlClO_4 wurde aus einem Teil der aktiven $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ - Lösung durch Reduktion mit H_2O_2 gewonnen.

V. Arbeitsgang

Alle Reaktionen wurden in einem 100-ml-Kolben durchgeführt.

Die Tl(III)-Tl(I)-Lösungen wurden nach der HClO_4 -Lösung zugegeben. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 100ml, vermindert um das Volumen der später zuzufügenden radioaktiven Lösung (bei den meisten Versuchen 2ml) gebracht. Bei den Versuchen in Wasser-Dioxan-Gemischen gibt man zuerst das entsprechende Volumen an Dioxan. Der Kolben wird in einen Thermostaten gebracht. Nach Erreichung der Temperaturkonstanz (etwa nach drei Stunden) wird die radioaktive Lösung zugefügt. Unmittelbar danach werden drei Proben entnommen. Sie dienen zur Bestimmung der Gesamtaktivität X_g , die zur Berechnung von X_∞ benötigt wird, wenn der markierte Reaktionsteilnehmer das Tl(III) ist, bzw. zur Bestimmung des "Nullzeitaustausches" X_0 , wenn der markierte Reaktionsteilnehmer das Tl(I) ist. Im letzten Falle wird X_∞ direkt gemessen. Etwa 10 weitere Proben werden in fünf verschiedenen Zeitabständen innerhalb der ersten Halbwertszeit entnommen.

Nach der Trennung der beiden Thalliumwertigkeiten wurden 9 cm^3 der Fällungsflüssigkeit, die das Tl(III) enthält, abpipetiert und ihre Aktivität gemessen.

Im Laufe der Zeit bilden sich im Dioxan Peroxyde und Aldehyde, die das Tl(III) reduzieren. Es ist daher notwendig, das Dioxan unmittelbar vor seinem Gebrauch zu reinigen und auf Abwesenheit von Peroxyden und Aldehyden

zu prüfen. Zur Sicherheit wurde während der Dauer des Prozesses die Konstanz der Tl(III)-Konzentration durch Titration mit "Titriplex III" kontrolliert. Erst nach der ersten Halbwertszeit wurde dabei eine Reduktion des Tl(III) festgestellt.

Die DK-Werte wurden aus den angegebenen Werten von G. Akerlöf¹⁵⁾ durch graphische Interpolation ermittelt.

VI. Meßergebnisse

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einer einfachen Austauschreaktion beruht auf einer von Mc. Kay¹⁶⁾ angegebenen Ableitung.

Ein homogener Elektronenaustausch kann nach der allgemeinen Gleichung



erfolgen. Dabei sind A^* + B^* radioaktive Isotope von A + B.

Bezeichnet man die Konzentration (Mol/l.), $[A] + [A^*] = a$, $[B] + [B^*] = b$, $[A^*] = X$ und $[B^*] = y$, so kann nach der folgenden Beziehung die Austauschkonstante R errechnet werden:

$$Rt = - \frac{ab}{a+b} \ln \left(1 - \frac{X}{X_{\infty}} \right) \quad (1)$$

R = Geschwindigkeit des Austausches (Mol/l Std.)

t = Zeit des Austausches (Std.)

X = Konzentration der radioaktiven A^* zur Zeit t

X = Konzentration der radioaktiven A^* nach sehr langer Zeit

Die Austauschreaktion ist dann vollständig, wenn die

Aktivitäten zwischen A und B gleichmäßig verteilt sind. Die Zeit, in der die Hälfte des Austausches vor sich geht, nennt man die Halbwertszeit der Reaktion ($t_{1/2}$). Dann ist $X/X_{\infty} = 0,5$ und aus der Gleichung (1) folgt:

$$R = \frac{ab}{a+b} \cdot \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Erfolgt der Austausch nach einer Reaktion zweiter Ordnung, wie es immer der Fall ist, so ist

$$\frac{R}{ab} = k = \frac{1}{a+b} \ln \left(1 - \frac{X}{X_{\infty}} \right), k = \frac{0,693}{(a+b) t_{1/2}}$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante des Austausches.

Sie ist konzentrationsunabhängig.

k wird errechnet; indem man $\lg \left(1 - \frac{X}{X_{\infty}} \right)$

gegen t aufträgt und aus der erhaltenen Gerade die Neigung oder die Halbwertszeit graphisch ermittelt.

Die Konzentration a und b sind bekannt und die Konzentrationen X und X_{∞} sind den experimentell ermittelten Zählraten proportional.

Wie unter C II erwähnt wurde, gehen die Austauschgeraden wegen des sogenannten "Nullzeitaustausches" zur Zeit $t = 0$ nicht durch den Austauschpunkt 0, so daß eine graphische Ermittlung der Halbwertszeit ohne eine Verschiebung der Austauschgeraden zum Nullpunkt nicht möglich ist. Deshalb wurde die Neigung der Geraden ermittelt. Nur bei den Versuchen, bei denen markiertes $Tl(I)$ verwendet wurde, war die direkte graphische Ermittlung der Halbwertszeit möglich, da durch das Abziehen des experimentell be-

stimmten "Nullzeitbetrages" von allen Zählraten bereits die entsprechende Korrektur vorgenommen war.

Einige der erhaltenen Geraden sind in Abb. 1,2 und 3 dargestellt. Sie wurden graphisch zum Nullpunkt verschoben, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Aus der Streuung der Meßpunkte um die Kurve ergibt sich bei den k-Werten ein Fehler von $\pm 4\%$.

Die ermittelten k-Werte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt. Die ermittelten k-Werte für die Versuche bei $t = 50^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0,5 \text{ Mol/l}$, $\text{H}^+ = 0,50 \text{ Mol/l}$ und bei $t = 50^{\circ}\text{C}$, $\mu = 1,0$, $\text{H}^+ = 1,0$ ($k = 2,75 \text{ l/Mol Std.}$ $k = 3,16 \text{ l/Mol Std.}$) stehen - innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze - in guter Übereinstimmung mit dem von R.W. Dodson bei Versuchen unter den gleichen Bedingungen gefundenen Werten ($k = 2,68 \text{ l/Mol Std.}$ $k = 3,14 \text{ l/Mol Std.}$) ⁴⁾

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke im Wasserim Ionenstärkebereich von $\mu = 0,5$ bis $\mu = 2,0$ stehen im Einklang mit der von Dodson festgestellten Ionenstärkeabhängigkeit des Elektronenaustausches.

Im Elektronenstärkebereich von 0,5 bis 1,25 tritt kein Salzeffekt auf. Im Ionenstärkebereich von 1,25 bis 2,0 nimmt die Geschwindigkeit der Austauschreaktion mit zunehmender Ionenstärke ab. Bei einer Ionenstärke von $\mu = 0,227$, von der in dieser Arbeit ausgegangen wurde, stellte sich heraus, daß der Salzeffekt positiv ist.

Aus dem Vergleich der k-Werte in Wasser-Dioxan-Gemischen

geht hervor, daß die Zugabe von Dioxan unter den dieser Arbeit zugrunde gelegten Bedingungen und innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen ausübt.

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstanten k der Austauschreaktion in Wasser

$\frac{A}{\text{Mol/l.}}$	$\frac{H^+}{\text{Mol/l.}}$	t °C	$\frac{Tl^+}{\text{Mol/l.}}$	$\frac{Tl^{3+}}{\text{Mol/l.}}$	DK	k l/Mol.Std.	Versuchs Nr.
0,227	0,227	50	0,00955	0,00102	68,85	1,3	1
0,500	0,227	50	0,00955	0,00102		1,7	2
0,500	0,500	30	0,0202	0,00405	76,73	0,53	3
0,600	0,500	30	0,0202	0,00382		0,50	4
0,700	0,500	30	0,0202	0,00382		0,50	5
0,800	0,500	30	0,0202	0,00382		0,53	6
1,00	0,500	30	0,0202	0,00382		0,51	7
1,25	0,500	30	0,0202	0,00382		0,50	8
1,50	0,500	30	0,0202	0,00382		0,48	9
0,75	0,500	30	0,0202	0,00382		0,44	10
2,00	0,500	30	0,0202	0,00366		0,37	11
0,500	0,500	50	0,0291	0,00398		2,75	12*
0,500	0,500	50	0,0199	0,00250		1	13
1,00	0,500	50	0,0191	0,00224		2,5	14
1,00	1,00	50	0,0293	0,00790		3,16	15*

* Versuche, bei denen markiertes $Tl(I)$ verwendet wurde. Die übrigen wurden mit markiertem $Tl(III)$ durchgeführt.

Tabelle 6

Geschwindigkeitskonstanten k der Austauschreaktion in Wasser-Dioxan-Gemisch

μ Mol/l	H^+ Mol/l	t °C	Tl^+ Mol/l	Tl^{3+} Mol/l	DK	Vol% Dioxan	k l/Mol.Std.	Versuchs Nr.
0,227	0,227	50	0,00955	0,00102	45,30	30	1,3	16
0,227	0,227	50	0,00955	0,00102	58,80	10	1,4	17
0,227	0,227	50	0,00955	0,00102	51,60	20	1,4	18
0,500	0,500	30	0,0202	0,00255	66,00	10	0,50	19
0,500	0,500	30	0,0202	0,00382	57,40	20	0,50	20
0,500	0,500	30	0,0202	0,00255	50,45	30	0,50	21
0,750	0,500	30	0,0202	0,00366		30	0,47	22
1,25	0,500	30	0,0202	0,00366		10	0,50	23
1,25	0,500	30	0,0202	0,00366		20	0,50	24
1,25	0,500	30	0,0202	0,00366		30	0,52	25
1,50	0,500	30	0,0202	0,00366		30	0,47	26
2,00	0,500	30	0,0202	0,00366		10	0,36	27
2,00	0,500	30	0,0202	0,00234		20	0,41	28
2,00	0,500	30	0,0202	0,00234		30	0,37	29
1,00	1,00	50	0,0246	0,00820		30	3,1	30*
1,00	1,00	50	0,0191	0,00224		20	3,1	31
1,00	1,00	50	0,0191	0,00224		10	3,1	32
0,500	0,500	50	0,0191	0,00220		20	2,6	33
0,500	0,500	50	0,0191	0,00224		30	2,6	34
1,00	0,500	50	0,0191	0,00220		30	2,5	35

* Versuch, bei dem markiertes $Tl(I)$ verwendet wurde. Die übrigen wurden mit markiertem $Tl(III)$ durchgeführt.

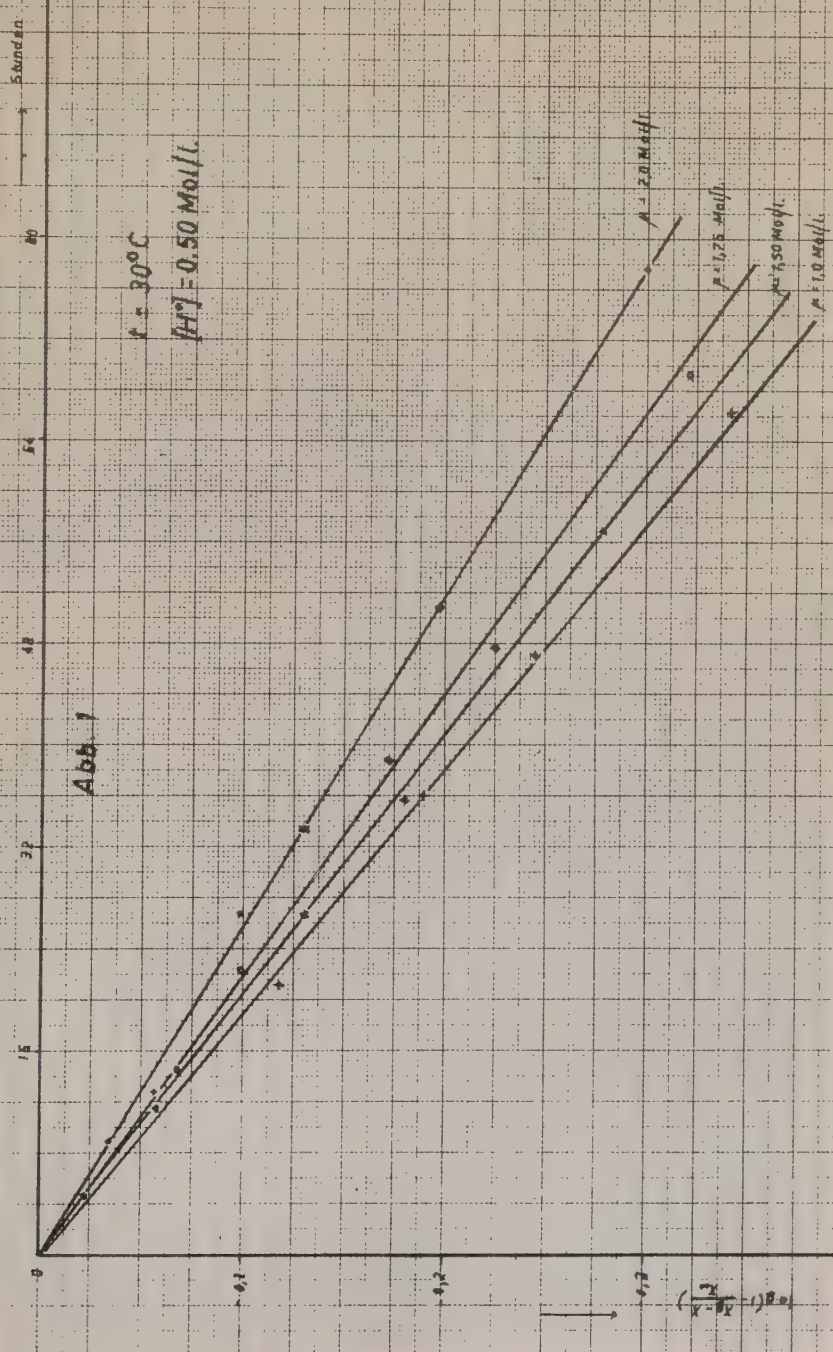
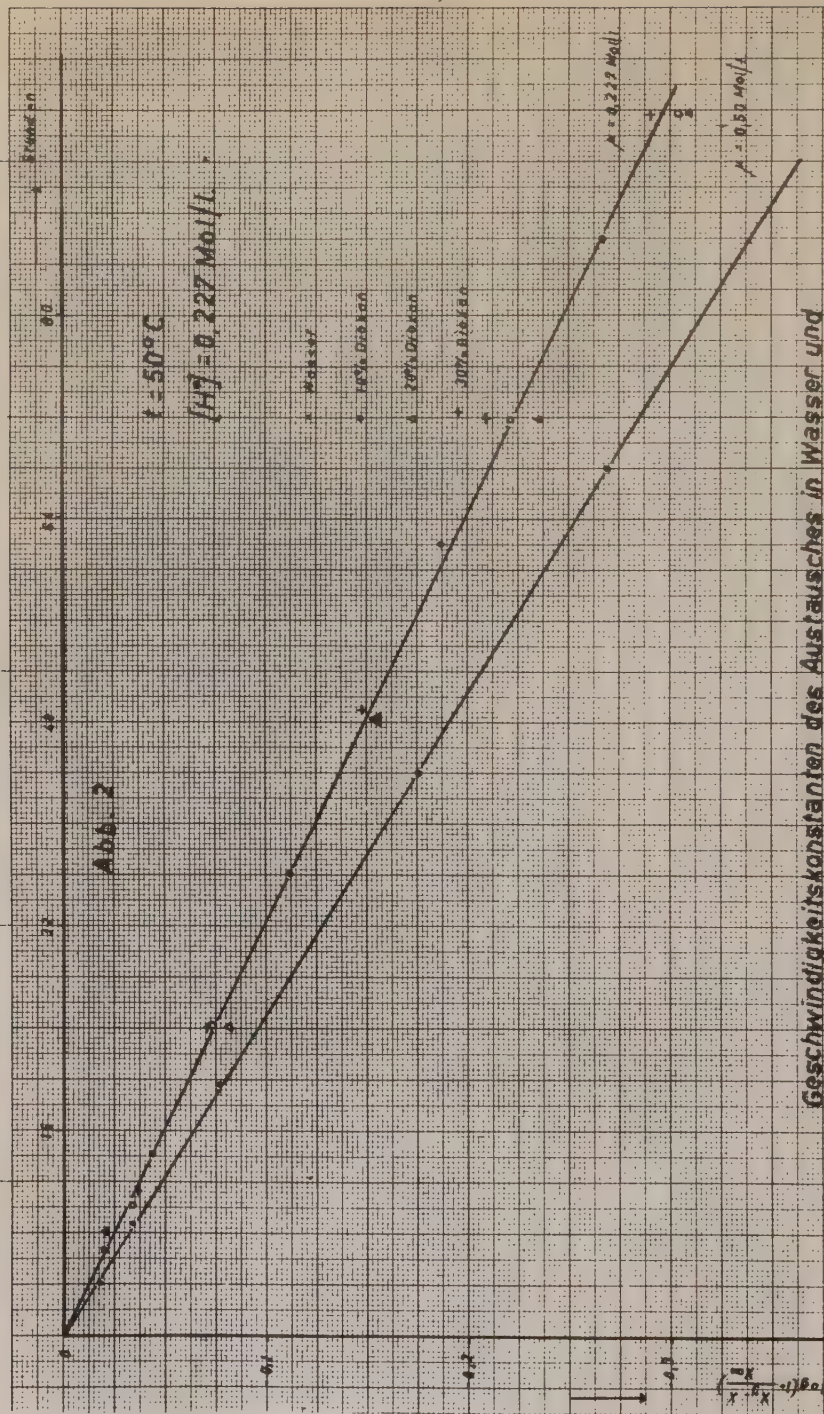


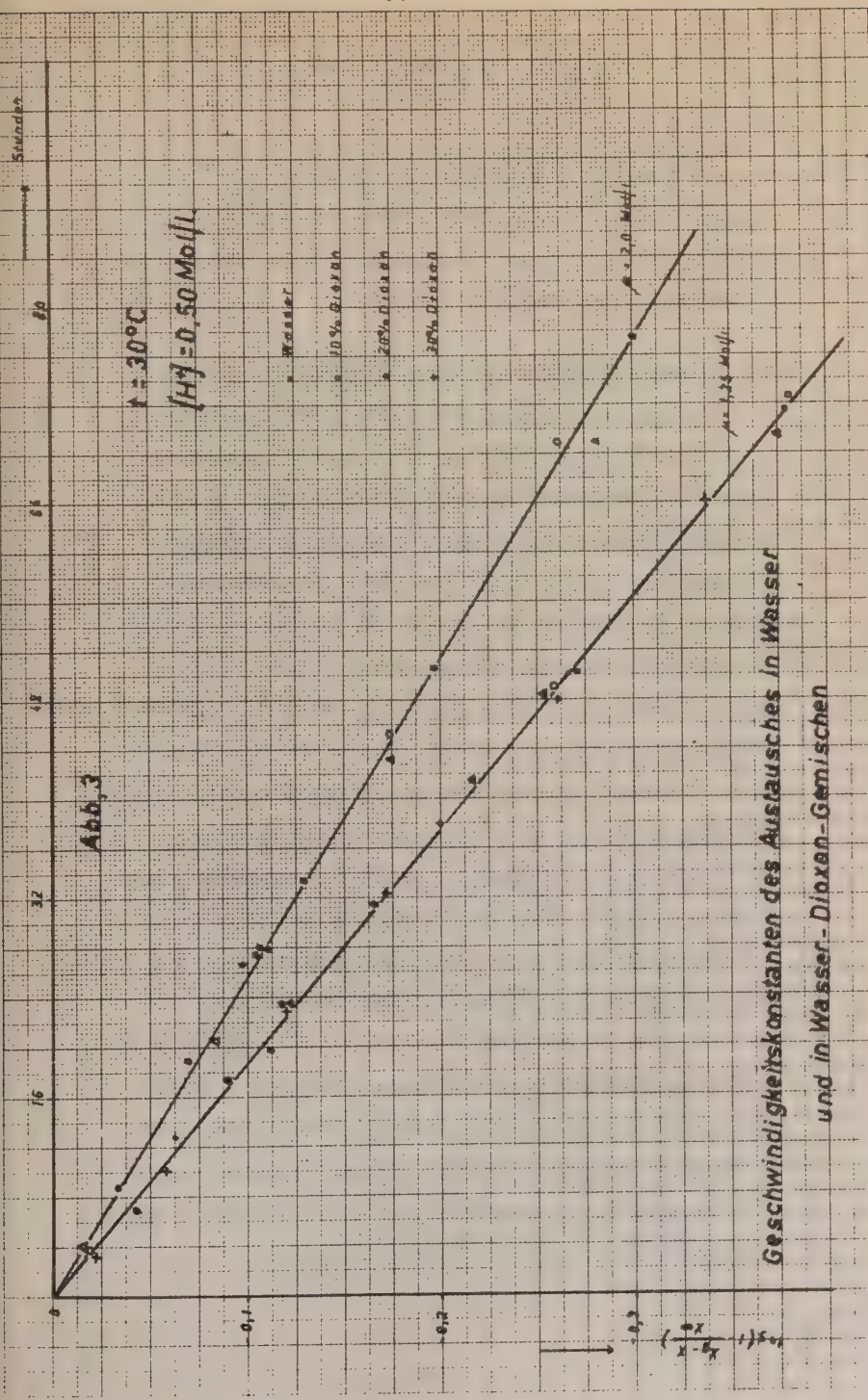
Abb. 1

$t = 30^\circ\text{C}$
 $[H^+] = 0.50 \text{ Mol/l}$

Geschwindigkeitskonstanten des Austausches in Wasser



Geschwindigkeitskonstanten des Austausches in Wasser und in Wasser-Dioxan-Gemischen



Geschwindigkeitskonstanten des Austausches in Wasser
 und in Wasser-Dioxin-Gemischen

D) pH - Messungen an HClO_4 in Wasser
und Wasser - Dioxan - Gemischen

I. Ausführung der Messungen

Die ermittelten k-Werte der Geschwindigkeit der Brutto-reaktion sind von der Wasserstoffionenkonzentration und der Hydrolysenkonstante abhängig, die ihrerseits von der Änderung der DK beeinflußt werden können. Durch die folgenden pH-Messungen an HClO_4 in Wasser und in Wasser-Dioxan-Gemischen soll der Einfluß des Dioxan-Gehaltes - unter den in dieser Arbeit angegebenen Bedingungen - auf die Wasserstoffionen-Aktivität festgestellt werden.

Bei der Bestimmung von pH-Werten durch elektrometrische Messungen, bei denen eine Meßelektrode mit einer Bezugselektrode kombiniert wird, tritt an der Berührungsstelle der beiden zu diesen Elektroden gehörigen Elektrolytlösungen ein unbekanntes Diffusionspotential auf. Dieses Diffusionspotential ist bei sehr hohen Wasserstoff-Aktivitäten wegen der großen Beweglichkeit der H^+ -Ionen gegenüber allen anderen Ionen sehr groß. Aus diesem Grund stellt der elektrometrisch bestimmte pH-Wert eine Zahl dar, die man zwar als Aciditätsmaß verwenden kann, die aber nur durch das Meßverfahren definiert ist. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einer Lösung verglichen, deren pH-Wert bekannt ist. Der pH-Wert wird nach:

$$pH_x = pH_b + \frac{(E_b - E_x)}{2,303 \frac{RT}{RT}} \quad (1)$$

errechnet. Hierbei sind pH_b und pH_x die pH-Werte der jeweils bekannten bzw. unbekannten Lösungen. E_b und E_x sind die gemessenen Kettenspannungen.¹⁷⁾

Für den Zweck dieser Untersuchung ist die Ermittlung des Absolutbetrags der pH-Wert nicht notwendig, so daß ein Aciditätsvergleich mit den sich aus der Definitionsgleichung (1) ergebenden konventionellen pH-Werten genügt. Die Frage ist nur, ob dieser konventionell gemessene pH-Wert die Verschiebung der Wasserstoffionen - Aktivität durch organische Lösungsmittel bei gleicher Elektrolyt-Zusammensetzung angibt. Auch wenn ein Aciditätsvergleich in verschiedenen Metien wegen der Abhängigkeit des Mediumeffektes von der Lösungsmittelzusammensetzung bedenklich erscheint, haben neueste Untersuchungen über die Verschiebung des polarographischen Halbstufenpotentials von reversiblen Depolarisatoren unter dem Einfluß organischer Lösungsmittel ergeben, daß man in Mischphasen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, solange sie mindestens 20 % Wasser enthalten, mit der Glaselektrode den "richtigen" pH-wert mißt.¹⁸⁾

Es wurde eine Einstabmeßkette verwendet, bei welcher Glas- und Bezugselektrode in einem Rohr zusammengefaßt sind. Die benutzte Einstabmeßkette der Fa. Dr. W. Ingold, Frankfurt am Main, Typ 403, hatte als Bezugselektrode eine temperaturbeständige Silber-Silberchlorid-Elektrode- Der Innenpuffer

der Glaselektrode besitzt den pH 7, der Widerstand der Kette beträgt 10^8 Ohm.

Zur EMK-Messung wurde das Präzisions - pH - Meter pH35 der Fa. Knick, Berlin Zehlendorf, verwendet. Die Meßgenauigkeit bei dem Widerstand der verwendeten Meßkette 0,5 mV bzw. 0,01 pH Einheiten.

Als Vergleichslösung diente die vom National Bureau of Standards (USA) standardisierte Pufferlösung: 0,05 m KH-phthalat.

Um ein konstantes Potential zu erhalten, war es notwendig, die Meßkette mehrere Stunden in die zu messende Lösung zu tauchen. Nur dann hat offenbar die Quellschicht bei stark sauren Lösungen die Aufnahme von Wasserstoffionen aus der Umgebung beendet. Beim Übergang von einer bestimmten wässrigen Lösung zu einem Wasser-Dioxan-Gemisch gleicher Säurekonzentration nahm die Meßkette sehr rasch ein konstantes Potential an. Zu kleinen Potentialverschiebungen kam es, wenn man die Elektrode wieder in die ursprüngliche wässrige Lösung eintauchte. Diese betrugen ca. ± 1 mV. Deshalb muß man beim Vergleich von Meßwerten in Wasser und in Wasser-Dioxan mit einer Unsicherheit von $\pm 1,5$ mV rechnen.

II. Meßergebnisse

Die p_H -werte, bezogen auf die wässrige Pufferlösung wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$pH = pH_b + \frac{E_b - E}{F_N}$$

Die Nernst'sche Konstante F_N beträgt 60,1 bei 30° und 64,1 bei 50°C.

	t C	EmV Wasser	EmV 30%Diox.	pH Wasser	pH 30% Diox.
Pufferlösung 0,05M KH - phthalat	30	183,5		4,01	
	50	191,5		4,06	
0,227 M.HClO ₄	50	402,0	401,0	0,78	0,79
0,50 M.HClO ₄	30	413,5	413,0	0,18	0,19
0,50 M.HClO ₄	50	431,5	430,0	0,32	0,34
1,0 M.HClO ₄	50	467,0	475,5	-0,36	-0,37

Die erhaltenen p_H -Werte sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich in Wasser und in Wasser-Dioxan-Gemischen. Die Zugabe von Dioxan beeinflusst innerhalb der dieser Arbeit zugrunde gelegten Bedingungen die wasserstoffionen-Aktivität also nicht.

E) Leitfähigkeitsmessungen an TlClO₄ in Wasser-Dioxan-Gemischen

I. Einführung

Die folgenden Leitfähigkeitsmessungen an TlClO₄ in Wasser-Dioxan-Gemischen wurden in der Absicht unternommen, Aufschlüsse über den Solvatationszustand der Ionen in diesen Gemischen zu gewinnen.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit in unendlich verdünnten Lösungen hängt im wesentlichen von der inneren Reibung des Lösungsmittels und dem Solvatationszustand der Ionen ab. Für großionige Salze ist ¹⁸⁾ $\Lambda_0 \eta_0 = \text{const.}$ unabhängig vom Lösungsmittel. Λ_0 bedeutet die Äquivalentleitfähigkeit auf unendliche Verdünnung und η_0 die Viskosität des Lösungsmittels. Diese empirische Beobachtung wird als Waldensche Regel bezeichnet. Daraus kann man schließen, daß die Ionen, für die diese Regel gilt, in allen Medien den gleichen Radius haben, somit offenbar keine "chemische" Solvatationshülle besitzen d.h., keine Sphäre fest angelagerter Lösungsmittelmoleküle, die sie bei ihrer Wanderung im elektrischen Feld mitzuschleppen vermögen. Für anorganische Ionen, die solvatisiert sind, gilt diese Regel nicht. Bei diesen sollte der Radius der solvatisierten Ionen mit steigendem Gehalt an organischem Lösungsmittel zunehmen, entsprechend dem Einbau von organischen Molekülen in die Solvathülle, was eine Abnahme des $\Lambda_0 \eta_0$ -wertes zur Folge

hatte. Jedoch hat man in mehreren Untersuchungen festgestellt, daß die Änderung der $\Lambda_0 \eta_0$ -werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung durch ein Maximum geht. Ein solches Verhalten wurde bei KCl in Wasser-Methanol-Gemischen und bei KJ, Pikrinsäure, Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen festgestellt. 20)21)22)23)

Die Zunahme des Radius des solvatisierten Ions vermag nicht die Steigerung des $\Lambda_0 \eta_0$ -wertes in wasserreichen Gemischen zu deuten.

Zur Klärung dieses Verhaltens weisen die Autoren auf eine auswählende Solvation der Ionen hin d.h., in solchen Gemischen tritt bereits eine teilweise Entmischung auf unter Bildung wasserreicher "Emulsionströpfchen", zwischen denen sich die Ionen in einem Medium bewegen, dessen Gehalt an organischem Lösungsmittel stets kleiner ist als der Gesamtzusammensetzung entspricht. In diesem Fall wäre die für die Ionen maßgebende Mikroviskosität kleiner als die beobachtete Makroviskosität, so daß $\Lambda_0 \eta_0$ zu groß ausfallen würde, wie es tatsächlich in den erwähnten Untersuchungen der Fall ist. Erst bei hohem Gehalt an organischen Lösungsmitteln wird der Einfluß des vergrößerten Ionenradius infolge zunehmender Solvation durch organische Moleküle überwiegen, so daß die $\Lambda_0 \eta_0$ -Werte stark absinken müssen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde nur die Äquivalentleitfähigkeit für eine bestimmte Konzentration ermittelt.

Die Äquivalentleitfähigkeit steht mit Λ_0 in folgendem

Zusammenhang: $\Lambda_c = \alpha f \Lambda_0$ 24)

Sowohl der Dissoziationsgrad des Salzes α als auch der sogenannte Leitfähigkeitskoeffizient Λ werden von der μK des Lösungsmittels beeinflusst, so daß beim Vergleich von Λ_c -werten in Lösungsgemischen absinkender μK größere Unterschiede zu erwarten sind als beim Vergleich von Λ_o -werten in denselben Lösungsgemischen. Im Rahmen dieser Untersuchung sind die Werte in wasserreichen Mischungen ausschlaggebend, weil sich gerade in diesem Bereich für den Fall einer auswählenden Solvation der Anstieg des $\Lambda_c \eta$ -Produktes zeigen soll. Es wird angenommen, daß in diesem Bereich der Einfluß der Abnahme der DK auf die interionische Wechselwirkung noch so klein ist, daß er den Anfangsanstieg des $\Lambda_c \eta$ -Produktes nicht auszugleichen vermag.

Diese Annahme wird in den vorhin erwähnten Untersuchungen bestätigt, wie es aus den Tabellen 7, 8, 9, 10 hervorgeht. Die Λ_c -Werte wurden von uns durch graphische Interpolation ermittelt. Im Falle des Lithiumpikrats lagen keine Λ_c -Werte vor.

Tabelle 7
KCl in Wasser-Methanol-Mischungen 20)

Gew.% Meth.	$\eta \cdot 10^3$ P	Λ_o	Λ_c $\alpha = 66 \cdot 10^{-4}$ Mol/l	$\Lambda_o \eta$	$\Lambda_c \eta$
0,00	8,494	150,3	143,1	1276	1215
20,2	13,85	99,2	93,87	1374	1295
40,2	15,9	78,2	73,05	1243	1160

Tabelle 8

KI in Wasser-Äthanol-Gemischen ²¹⁾

Mol. % Äth.	$\eta \cdot 10^3$ P	Λ_0	Λ_c $\sqrt{c} 10^2 = 5,0 \text{ Mol/l.}$	$\Lambda_0 \eta$	$\Lambda_c \eta$
0,00	8,910	151,65	147,74	1351	1316
2,92	11,90	123,73	119,32	1472	1420
6,83	15,82	93,67	90,76	1482	1437
22,7	23,09	55,05	52,85	1271	1217

Tabelle 9

Pikrinsäure in Wasser-Äthanol-Gemischen ²²⁾

Mol. % Äth.	$\eta \cdot 10^2$ P	Λ_0	Λ_c $c = 38,010^4 \text{ Mol/l.}$	$\Lambda_0 \eta$	$\Lambda_c \eta$
0,00	89,1	380,4	368,8	3390	3286
7,24	16,2	247,2	239,4	4005	3878
23,4	22,9	125,9	121,0	2883	2770

Tabelle 10

Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen ²³⁾

Mol % Äth.	Λ_0	$\eta \cdot 10^2$ P	$\Lambda_0 \eta$
0,0	69,08	0,8909	1,000
5,0	48,40	1,423	1,113
10	36,35	1,905	1,120
15	30,80	2,214	1,103

II. Ausführung der Messungen

Als Leitfähigkeits-Meßzelle wurde die Präzisionsmeßzelle vom Typ LDT der Fa. "Wissenschaftlich Technische Werkstätten", Wessobrunn, Obb., mit Thermostatenmantel verwendet. Die Platinelektroden waren grau ^{platiert}planiert, um Störungen durch Adsorption von Ionen zu vermeiden. Es wurde mit den beiden Elektroden in der oberen Kugel gemessen.

Die Zellkonstante Cz beträgt 1,08.

Als Meßgerät diente der Leitfähigkeitsmesser LBR der Fa. "Wissenschaftlich Technische Werkstätten", mit zwei Meßfrequenzen "50 Hz und 3 KHz", elektronischem anzeiger (magisches Auge) und einem Meßbereich von 0,1 Ohm bis 10 M Ohm.

Es wurde bei 50 Hz gemessen. Bei der Wahl dieser Meßfrequenz wurden die durch die Kapazität der Zuleitung bedingten möglichen Störungen berücksichtigt, die bei der Messung von kleinen Leitfähigkeiten auftreten können.

Die niedrige Frequenz des Meßstromes konnte die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen durch Polarisationserscheinungen nicht beeinträchtigen, da die Meßzelle mit der zu messenden Lösung stets einen Widerstand über 100 Ohm hatte. Dieser Betrag für den Widerstand wird als untere Grenze angegeben, oberhalb der es bei der Messung mit niedrigen Frequenzen und platinieren Elektroden keine

Störungen durch Polarisation geben soll.³²⁾

Die Meßgenauigkeit beträgt für den Widerstand der verwendeten Meßzelle zusammen mit der zu messenden Lösung $\approx 100\,000\,\Omega$, $\pm 1\%$. Innerhalb dieses Intervalls waren die Meßwerte sehr gut reproduzierbar.

Zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser wurde das destillierte Wasser des Handels in einer Quarzapparatur zweimal destilliert; die spezifische Leitfähigkeit des gereinigten Wassers betrug bei 25°C $1,5 \times 10^6\,\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Es wurden Viskositätsmessungen in den reinen Lösungsmittel-Gemischen und in den TiClO_4 -Lösungen durchgeführt. Zur Viskositätsbestimmung diente ein Ostwald-Viskosimeter. Die erhaltenen Werte in den reinen Lösungsmittel-Gemischen stimmten innerhalb des experimentellen Fehlers mit denen in den entsprechenden TiClO_4 -Lösungen überein. Für die in der Tabelle 11 angegebenen η -Werte wurden die Werte nach J. A. Geddes³⁶⁾ graphisch interpoliert.

Alle Mischungen wurden volumetrisch hergestellt und ihre genaue Zusammensetzung durch Dichtemessungen bestimmt.

III. Meßergebnisse

Die Äquivalent-Leitfähigkeiten ergeben sich aus folgender Gleichung:

$$\Lambda_c = \frac{\frac{C_z}{R} - \frac{C_z}{R_o}}{C} \cdot 1000$$

wobei R und R_o die gemessenen Widerstände der Lösung und des reinen Lösungsmittels, C_z die Zellenkonstante und C die Konzentration der Lösung sind. Die erhaltenen Meßwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Die Konzentration der Lösung war $C = 77,53 : 10^{-4}$ Mol/l und die Zellenkonstante $C_z = 1,08$. Die Temperatur betrug $t = 25^\circ\text{C}$.

Tabelle 11

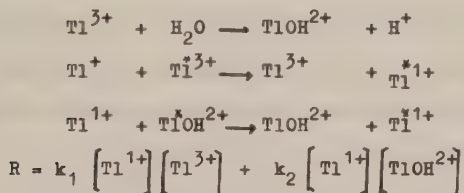
$\frac{g}{cm^3}$	Gew.% Dioxan	R_o Ω	R Ω	Λ_c $\Omega^{-1}cm^2/Mol$	η P	$\Lambda_c \eta$
0,9986	0,0	$1,15 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^3$	132	0,00894	1,17
1,003	4,120	$0,40 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^3$	121	0,00965	1,16
1,008	10,29	$0,60 \cdot 10^6$	$1,29 \cdot 10^3$	108	0,0107	1,15
1,016	20,22	$1,00 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^3$	88,9	0,0128	1,13
1,023	30,09	$1,75 \cdot 10^6$	$1,70 \cdot 10^3$	72,8	0,0150	1,09
1,025	40,10	$2,00 \cdot 10^6$	$2,25 \cdot 10^3$	61,9	0,0171	1,05

(Der von Robinson³³⁾ angegebene Wert für die Äquivalentleitfähigkeit einer wässrigen $TlClO_4$ -Lösung der Konzentration $C = 77,535 \cdot 10^{-4}$ beträgt $\Lambda_c = 134,32 \Omega^{-1}cm^2/Mol$)

Aus den Angaben der vorliegenden Tabelle stellt man fest, daß das $\Lambda_c \eta$ -Produkt nicht über ein Maximum geht, sondern daß es mit zunehmendem Dioxan-Gehalt abnimmt. Daraus ist zu schließen, daß sich der effektive Radius der Ionen erweitert und deshalb keine auswählende Solvation vorliegt.

F) Diskussion der Versuchsergebnisse

Die ermittelten k-werte beziehen sich auf die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion. Das Tl^{3+} ist zum Teil hydrolysiert. Der Elektronenaustausch findet sowohl über das nichthydrolysierte als auch über das hydrolysierte Tl^{3+} statt:



Hierbei ist R die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses. Die Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion ist von der Säurekonzentration und der Hydrolysenkonstante abhängig, die ihrerseits von der Änderung der DK abhängen können.

Der pH-Wert der Lösung wird, wie die Messungen ergeben haben, durch den Dioxan-Gehalt nicht merklich beeinflusst.

Eine Ermittlung der Hydrolysenkonstanten nach der von Biedermann⁶⁾ angewandten Methode ist für die in dieser Arbeit zugrunde gelegten Ionenstärken nicht möglich. Die Kh werden nach dieser Methode mit Hilfe von E.M.K. Messungen bestimmt. Damit das Diffusionspotential mit Hilfe einer Gleichung allein auf Grund seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration ermittelt werden kann, muß die Ionen-

stärke groß sein.¹⁹⁾ Biedermann arbeitete jedoch mit einer Ionenstärke von $\mu = 3$, also einem Wert, der über dem hier zugrunde gelegten höchstwert liegt.

Aber auch wenn keine experimentellen Daten in diesem Zusammenhang vorliegen, kann behauptet werden, daß die Hydrolysenkonstanten unter den experimentellen Bedingungen durch die Zugabe von Dioxan nicht verändert werden, da sich sonst nämlich eine Änderung der K_h auf die Geschwindigkeitskonstanten auswirken müßte. Ein Ausgleich dieses Effektes mit dem zu erwartenden elektrostatischen Effekt bei den verschiedenen Bedingungen ist aber sehr unwahrscheinlich.

Aus diesen Überlegungen und aus der Identität der Meßergebnisse in Wasser und Wasser-Dioxan-Gemischen kann man schließen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenaustauschreaktion zwischen Tl^{3+} und Tl^{1+} von dem Gehalt des Lösungsmittels an Dioxan im untersuchten Bereich unabhängig ist.

Eine Berücksichtigung des Einflusses aller in Lösung befindlichen Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Theorie von Debye-Hückel quantitativ wiedergegeben. Dieser als "primärer Salzeffekt" bezeichnete Einfluß ist im Ionenstärkebereich von 0,5 Mol/l bis 0,50 Mol/l erfüllt.

Eine Prüfung der quantitativen Gültigkeit der Theorie in diesem Bereich ist nicht möglich, da der Unterschied

zwischen den ermittelten k -Werten zu klein ist, um weitere k -Werte bestimmen zu können. Auch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarprozesse, die für die Anwendung der Debye-Hückel'schen Gleichung notwendig wäre, ist nicht möglich. Hierfür müßte man bei jeder Ionenstärke auf $[H^+] = 0$ extrapolieren.

Das Auftreten eines primären Salzeffektes erlaubt jedoch Rückschlüsse auf den Einfluß der DK auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Ionenstärke, da der Salzeffekt nämlich ein Maß für den Einfluß der interionischen Wechselwirkungen auf die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen ist und zwar in Abhängigkeit sowohl der Ionenstärke als auch der DK. Für die interionischen Wechselwirkungen sind die Coulomb-Kräfte maßgebend.

Eine solche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die DK konnte durch unsere Untersuchung jedoch nicht festgestellt werden. Auch die DK sollte über den primären Salzeffekt praktisch einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Eine Möglichkeit, diese Meßergebnisse zu deuten, wäre die Annahme, daß eine auswählende Solvation der reagierenden Ionen vorliegt. In diesem Fall ist das Einsetzen der makroskopischen D_k in die Debye-Hückel'sche Gleichung fragwürdig. Die mikroskopische DK in der Umgebung der Ionen würde sich ja durch die Zugabe von Dioxan in wasserreichen Gemischen nicht oder nur wenig ändern. In der theoretischen Behandlung der Ionenreaktionen nach

Scatchard wird, unter Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte, die Konzentration des aktivierten Komplexes wie folgt ausgedrückt:

$$C_x = K'' C_A C_B e^{-\frac{Z_B}{kT} \Psi_r}$$

Hierbei ist Ψ_r das mittlere elektrostatische potential im Abstand r . r ist als der zur Reaktion notwendige Mindestabstand definiert.

Unter der Voraussetzung, daß dieser Abstand r von der Größenordnung der Summe der Solvathüllenradien der reagierenden Ionen ist, und daß eine auswählende Solvation der Ionen vorliegt, wird sich Ψ_r durch Zugabe von Dioxan nicht ändern und deshalb die Geschwindigkeit der Reaktion nicht beeinflußt werden. Daher würden unsere Meßergebnisse nicht im Gegensatz zu dem Grundgedanken stehen, daß der coulombischen Wechselwirkung bei den Ionenreaktionen eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen an $TlClO_4$ -Lösungen kann man schließen, daß bei diesem keine auswählende Solvation vorliegt. Endliche Messungen an Tl^{3+} sind nicht durchführbar, weil das $Tl(III)$ nur in stark sauren Medien löslich ist.

Das Auftreten einer auswählenden Solvation beim $Tl(III)$ ist wahrscheinlicher als beim $Tl(I)$, weil der Radius des $Tl(III)$ wesentlich kleiner ist und seine Ladung größer. Aus diesen Gründen sind die Ion-Dipol-Wechselwirkungen, die eine der wesentlichen Ursachen der Hydratation der

Ionen sind, größer, und daher die Wassermoleküle fester an das Ion angelagert.

Aber selbst wenn man diese Möglichkeit als gegeben ansieht, scheint es unwahrscheinlich, daß die auswählende Solvation des Tl (III) für das eigenartige Verhalten verantwortlich ist, da sie höchstens einen kleineren Effekt bewirken könnte.

Eine Beschreibung der untersuchten Reaktion nach dem klassischen Modell der Ionenreaktionen scheint also nicht möglich zu sein.

Vermutlich spielen die elektrostatischen Kräfte bei ihr eine untergeordnete Rolle, während andere Faktoren wesentlicher für den Reaktionsmechanismus sind,

Auch das Verhalten des Systems gegenüber Cl^- , Br^- und CN^- deutet auf die Richtigkeit dieser Überlegungen hin.

Kleine Mengen dieser Ionen mindern die Geschwindigkeit der Reaktion. So wird bei dem Konzentrationsverhältnis $\text{CN}^-/\text{Tl}^{3+} = 3,5$ eine Herabsetzung der ursprünglichen Geschwindigkeit bis zu $1/200$ festgestellt. Eine weitere Zugabe von CN^- erhöht die Geschwindigkeit, die dann ungefähr der dritten Potenz der CN^- -Konzentration proportional ist. Bei einer CN^- -Konzentration von $0,5 \text{ Mol/l}$ ist die Geschwindigkeit 60 mal so groß wie ohne CN^- . ²⁵⁾

Ein ähnliches Verhalten stellt man bei Zugabe von Cl^- -Ionen fest. Das Minimum wird in diesem Fall bei dem Konzentrationsverhältnis $\text{Cl} / \text{Tl}^{3+} = 1,5$ erreicht, und die

Erhöhung der Geschwindigkeit ist der zweiten Potenz der Cl^- -Konzentration proportional.²⁶⁾ Beim Br^- ist der Effekt komplizierter. Die Geschwindigkeit nimmt zuerst ab, dann nimmt sie zu und erreicht ein Maximum bei einer Br^- -Konzentration von 10^{-2} Mol/l. Sie nimmt dann wieder ab bis zu einem Minimum bei einer Br^- -Konzentration zwischen 10^{-2} und 10^{-1} Mol/l, um schließlich wieder zuzunehmen.

Daraus folgt, daß die Komplexe TlCl^{2+} , TlCN^{2+} und TlBr^{2+} für den Elektronenaustausch weniger geeignet sind als das nicht komplexierte Tl^{3+} . Das bedeutet, daß die coulombschen Kräfte nicht ausschlaggebend sein können.

Hierauf weisen auch Beobachtungen hin, die man bei anderen Systemen gemacht hat. So wurde zum Beispiel bei NpO_2^{1+} - NpO_2^{2+} ebenfalls festgestellt, daß die Geschwindigkeit nicht von der DK abhängig ist. Die DK wurde bis zu einem Wert von 68 herabgesetzt.²⁸⁾

Auch aus dem kleinen Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien bei verschiedenen Systemen, die Fe^{2+} als Reduktionsmittel und Ionen verschiedener Ladung und Neutramoleküle als Oxydationsmittel enthalten, schließen die Autoren, daß die elektrostatischen Kräfte bei diesen Systemen nicht von Bedeutung sein können.²⁹⁾

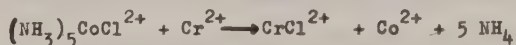
Bei allen diesen Systemen gibt es Anhaltspunkte dafür, daß bei ihnen eine Elektronenaustauschreaktion vorliegt, für die ein Brückenmechanismus vorgeschlagen wurde, auch wenn es hier - im Gegensatz zu anderen Systemen - keinen

schlüssigen Beweis für die Existenz dieses Mechanismus gibt.

Mit diesem Begriff "Brückenmechanismus" bezeichnet man, wie bereits im A. beschrieben wurde, eine Konfiguration des aktivierten Komplexes, bei der ein Atom oder eine Gruppe von Atomen Bestandteil der Koordinationssphären beider reagierenden Kationen ist. Ein Merkmal dieses Mechanismus ist es, daß die Koordinationssphäre von mindestens einem der Kationen geändert wird und neue Bindungen bei der Bildung des aktivierten Komplexes entstehen. Gerade diese Tatsache schafft die Möglichkeit, bei geeigneten Systemen diesen Mechanismus experimentell zu bestätigen. Dabei ist festgestellt worden, daß die bei der Bildung des aktivierten Komplexes entstandenen Bindungen auch nach Abschluss der Reaktion erhalten bleiben. Um Aufschluss über einen solchen Mechanismus zu erlangen, muß ein System die folgenden Eigenschaften haben:

- 1) Die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches der beiden reagierenden Ionen muß klein sein gegenüber der Geschwindigkeit des Elektronenaustausches.
- 2) Mindestens ein Reaktionspartner muß substitutionslabil sein, um das Zustandekommen eines solchen aktivierten Komplexes zu ermöglichen.

Ein System, das diese Bedingungen erfüllt, ist:



Das Cl^- bei $(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}^{2+}$ wird nur sehr langsam durch Wasser oder durch andere Atomgruppen ersetzt. Wenn bei

einer relativ großen Entfernung der Reaktionspartner ein direkter Elektronenaustausch stattfinden würde, müßte sich $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ bilden, denn es wandelt sich nicht schnell genug in CrCl^{2+} um, so daß eine Bildung von CrCl^{2+} auf diesem Wege nicht möglich ist. Man kann also behaupten, daß die Bindung $\text{Cl}-\text{Cr}$ vor dem Elektronenaustausch zustande kommt. Der direkte Übergang des Cl^- wird auch dadurch bestätigt, daß kein radioaktives Cl im CrCl^{2+} festzustellen ist, wenn die Reaktion in Gegenwart von markiertem Cl stattfindet.²⁾

Untersuchungen derselben Art sind auch bei anderen Komplexionen der Serie $(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{3+}\text{L}$ durchgeführt worden, wobei L Carbonsäure, F^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , N_3^- , CNS^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , OH^- waren. 30)31)

In allen Fällen wurde ein Atomaustausch festgestellt.

Von besonderer Bedeutung ist der OH^- -Austausch. Bei $\text{Tl}^{2+}-\text{Tl}^{1+}$ und bei vielen anderen aus Aquo-Ionen bestehenden Redox-Systemen findet sich ein Reaktionsweg, der über Hydroxo-Ionen führt.

Das System $\text{Tl}^{3+}-\text{Tl}^{1+}$ sowie die Systeme $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ und $\text{NpO}_2^{3+}-\text{NpO}_2^{2+}$ erfüllen nicht die Bedingungen, die erforderlich sind, um einen Brückenmechanismus experimentell nachweisen zu können. Für seine Existenz sind nur Analogieschlüsse möglich. Gemeinsam für alle diese

Systeme ist die Form ihres Zeitgesetzes:

$$k_1(\text{ROH}_2^{3+}) (\text{Cr}^{2+}) + k_2' \frac{(\text{ROH}_2^{3+}) (\text{Cr}^{2+})}{\text{H}^+}$$

$$k_2' = k_h \cdot k_2$$

k_2 ist immer wesentlich größer als k_1 .

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Existenz eines Brückenmechanismus bei den Systemen NpO_2^{2+} - NpO_2^{3+} und Fe^{3+} - Fe^{2+} ist der sogenannte Isotopeneffekt. Wie bei dem System $(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}^{2+}$ - Cr^{2+} wird eine Verminderung der k_1 und k_2 festgestellt, wenn die Reaktion in D_2O stattfindet. Das wird als Beweis dafür angesehen, daß bei dem Aktivierungsprozeß das OH^- -Ion bzw. ein Wassermolekül beteiligt ist.³⁴⁾³⁵⁾

Die Autoren der Arbeit über den NpO_2^{3+} - NpO_2^{2+} -Austausch in Lösungsmitteln verschiedener DK sehen in der Tatsache, daß die Geschwindigkeit nicht beeinflusst wird, einen Beweis für die Existenz eines Brückenmechanismus. Jedoch ist dieser Schluß zu weitgehend, denn ein solcher Mechanismus schließt die bei der Annäherung der Ionen auftretenden elektrostatischen Abstößungskräfte nicht aus.

Wegen der sehr geringen Zahl der Untersuchungen in dieser Richtung ist die Behauptung, daß ein solch anomales Verhalten charakteristisch sei für diesen Typ von Redox-Reaktionen, daher nicht gerechtfertigt. Vor allen Dingen müßte dieses Verhalten bei Systemen festgestellt werden, für die ein Brückenmechanismus einwandfrei nachgewiesen wurde. Jedoch dürfte es naheliegender für einen Brückenmechanismus als für einen direkten Elektronenaustausch sein; erstens, weil bei einem direkten Elektronenaustausch

ein größerer elektrostatischer Effekt zu erwarten ist, da der Elektronenübergang wegen des größeren Abstandes der Reaktionspartner, in dem er in diesem Fall erfolgt, über das Lösungsmittel stattfinden kann und zweitens, weil bei einem Brückenmechanismus mehrere Faktoren reaktionsbestimmend sein können wie zum Beispiel die Substitutionslabilität der Liganden und die strukturellen Verhältnisse.

G) Zusammenfassung

Die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenaustauschreaktion zwischen TL(I) und TL(III) wurde im Ionenstärkebereich von $\mu = 0,227$ Mol/l bis $\mu = 2,0$ Mol/l, bei den Säurekonzentrationen von 0,227 Mol/l, 0,50 Mol/l und 1,0 Mol/l in HClO_4 - NaClO_4 -Mischungen gemessen. Die Temperaturen betrugen 30°C und 50°C .

Die DK des Lösungsmittels wurde durch Zugabe von Dioxan zu Wasser von 50,45 bis 76,73 bei 30°C und von 45,30 bis 69,85 bei 50°C variiert.

Die bei den Versuchen 12 und 15 ermittelten k-Werte ($k = 2,75$ l/Mol.Std. $k = 3,16$ l/Mol Std.) sind, innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze, in guter Übereinstimmung mit den von R.W. Dodson, bei Versuchen unter den gleichen Bedingungen, gefundenen Werte ($k = 2,68$ l/Mol.Std. $k = 3,14$ l/Mol Std.)⁴⁾

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke in Wasser im Ionenstärkebereich von $\mu = 0,5$ Mol/l bis $\mu = 2,0$ Mol/l steht im Einklang mit der von Dodson festgestellten Ionenstärkeabhängigkeit des Austausches. Im Ionenstärkebereich von $\mu = 0,5$ Mol/l bis $\mu = 1,25$ Mol/l wird kein Salzeffekt beobachtet. Im Ionenstärkebereich von $\mu = 1,25$ Mol/l bis $\mu = 2,0$ Mol/l nimmt die Geschwindigkeit mit zunehmender Ionenstärke ab.

Bei der Ionenstärke $\mu = 0,227 \text{ Mol/l}$, von der in dieser Arbeit ausgegangen wurde, stellte sich heraus, daß der Salzeffekt im Einklang mit der Debye-Hückel'schen Theorie positiv ist.

Unter den genannten Bedingungen innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze wurde festgestellt, daß der Dioxan-Gehalt des Lösungsmittels keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion hat, im Gegensatz zu dem Grundgedanken, daß der coulombischen Wechselwirkung bei den Ionenreaktionen eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt.

Außerdem wurde der pH-Wert in den verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Er war für Wasser und für die entsprechenden Wasser-Dioxan-Gemischen konstant. Es ist daher anzunehmen, daß die Wasserstoffionen-Aktivität durch die Gegenwart von Dioxan unter den gegebenen Bedingungen nicht beeinflusst wird.

Ferner wurden Leitfähigkeitsmessungen an TlClO_4 -Lösungen durchgeführt, deren DK-Werte den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln entsprachen, um Aufschluß über den Solvatationszustand des TlClO_4 zu gewinnen. Sie erlaubten den Schluß, daß für TlClO_4 unter den gegebenen Bedingungen keine auswählende Solvation vorliegt, die eine Deutung des anomalen Verhaltens des Systems gewesen wäre.

Die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen diesen

anomalen Verhalten und der Existenz eines Brückenmechanismus wurde erörtert und auch wenn es keinen schlüssigen Beweis dafür gibt, scheinen doch alle erwähnten Überlegungen ein Vorhandensein dieses Mechanismus zu bekräftigen.

A n h a n g

Aktivitätsmeßwerte

Versuchs-Nr. 1

2

Zeit Std.	Ipm. X	Zeit Std.	Ipm. X
0	1687 (Xg)	0	1726 (Xg)
3,25	1615	2,0	1620
7	1533	5,25	1564
18	1333	9,75	1439
31	1145	22	1181
43	932	34	981

Versuchs-Nr. 3

4

Zeit Std.	Ipm. X	Zeit Std.	Ipm. X
0	3433 (Xg)	0	3498 (Xg)
10,16	3145	9	3070
24,75	2696	24,25	2717
33,25	2476	33,25	2388
50	2097	47,50	21,40
70	1743	56,50	1968

Versuchs-Nr. 5

6

Zeit Std.	Ipm. X	Zeit Std.	Ipm. X
0	3723 (Xg)	0	3666 (Xg)
15,75	3066	6,75	3345
23,75	2819	19,75	7879
37	2503	31	2610
47	2267	45	2286
64,5	1966	56	2015

Versuchs-Nr. 7

8

Zeit Std.	Ipm. X	Zeit Std.	Ipm. X
0	3390 (Xg)	0	3369 (Xg)
12,5	3000	12,5	2978
21,5	2673	19,5	2704
36,25	2340	38	2309
47,25	2150	50	2038
66,75	1806	72	1717

Versuchs-Nr. 9

10

Zeit Std.	Ipm. X	Zeit Std.	Ipm. X
0	3360 (Xg)	0	3304 (Xg)
4,5	3020	22	2689
11,5	2846	38,5	2353
26,5	24,97	47,5	2137
35,5	22,80	69	1811
56,5	16,40	15	2857

Versuchs-Nr. 11

Zeit Std.	Ipm. X
0	1381 (Xg)
8,5	1265
26,5	1119
33	1056
50,5	938
77,5	778

12

Zeit Std.	Ipm. X
0	33 (Xo)
2,5	102
5	145
8	192
11	228
21,5	314
25,75	330
53,75	316 (X)

Versuchs-Nr. 13

Zeit Std.	Ipm. X
0	3453 (Xg)
1	3217
3	3014
5	2697
6,5	2510
8	2318
10	1830

14

Zeit Std.	Ipm. X
0	1172 (Xg)
1	1119
3	991
6,5	883
9	759
12	667

Versuchs-Nr. 15

Zeit Std.	Ipm. X
0	153 (Xo)
2,5	715
5	1138
8	1463
11	1733
51,75	2261

16

Zeit Std.	Ipm. X
0	1665 (Xg)
5,5	1512
12	1401
14,5	1203
36,0	10 13
48	960

Versuchs-Nr. 17

Zeit Std.	Ipm. X
0	1650 (Xg)
5	1544
12	1307
24	1196
36	1010
48	825

18

Zeit Std.	Ipm. X
0	1670 (Xg)
4	1558
12	1382
24	1670
36	1015
48	845

Versuchs-Nr. 19

Zeit Std.	Ipm. X
0	3327 (Xg)
16,5	2834
24,5	2562
40,5	2268
49	2067
66	1722

20

Zeit Std.	Ipm. X
0	3501 (Xg)
9	3040
24,25	2696
33,25	2417
47,5	21 70
72	1961

Versuchs-Nr. 21

Zeit Std.	Ipm. X
0	3442 (Xg)
8,75	2976
24,25	2540
33,25	2362
47,5	2055
56,5	1672

22

Zeit Std.	Ipm. X
0	1252 (Xg)
15,25	1035
22,75	973
39,25	845
47,75	767
65,25	676

Versuchs-Nr. 23

Zeit Std.	Ipm. X
o	1139 (Xg)
6,75	995
23,25	866
31,75	792
72,5	550
49	670

24

Zeit Std.	Ipm. X
o	1348 (Xg)
17	1126
23,5	1041
41,5	912
70	690
48,5	838

Versuchs-Nr. 25

Zeit Std.	Ipm. X
o	1370 (Xg)
10	1221
23	1082
32	1002
48	840
64	740

26

Zeit Std.	Ipm. X
o	1264 (Xg)
17	1108
23,5	1001
41,5	872
48,5	805
70	689

Versuchs-Nr. 27

Zeit Std.	Ipm. X
o	1332 (Xg)
4	1245
18,5	1135
28	1058
45	932
69	797

28

Zeit Std.	Ipm. X
o	1226 (Xg)
3,75	1137
20,5	992
28	941
43,5	847
69,5	716

Versuchs-Nr. 29

Zeit Std.	Ipm. X
0	1378 (Xg)
3,25	1231
20	1130
27,5	1027
43	927
69	796

30

Zeit Std.	Ipm. X
0	150 (Xo)
1,5	445
3,5	782
6	1054
9	1321
26	2083

Versuchs-Nr. 31

Zeit Std.	Ipm. X
0	1320 (Xg)
1,5	1174
3	1090
4,5	984
6	898
8	807

32

Zeit Std.	Ipm. X
0	1370 (Xg)
1,5	1208
3	1124
4,5	1037
6	944
8	840

Versuchs-Nr. 33

Zeit Std.	Ipm. X
0	1215 (Xg)
2,5	1119
4,75	983
8	853
10,5	760
13	681

34

Zeit Std.	Ipm. X
0	1179 (Xg)
1	1107
3	1015
5	900
7,5	825
10	719

Versuchs-Nr. 35

Zeit Std.	Ipm. X
0	1192 (X_g)
2	1058
4	962
7	746
9,25	762
11,5	682

Literaturverzeichnis

1. H.J. Emeleus, A.G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* B 1, S. 8
2. H. Taube, H. Myers, R.L. and Rich, *J.Am.Chem.Soc.* 75,4118 (1953)
3. Prestwood and Wahl, *J.Am.Chem.Soc.* 71, 3137-45 (1949)
4. R.W. Dodson, *J. Am.Chem.Soc.* 75,1795 (1953)
5. G. Harbottle, R.W. Dodson, *J.Am.Chem.Soc.* 73,244 (1951)
6. G. Biedermann, Lars Gunnar Sillen, *Arkiv for Kemi* 5,425 (1953)
7. F.J.C. Rossotti, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 1, 159 (1955)
8. G. Scatchard, *Chem.Revs.* 10, 229 (1932)
9. *Applied Inorganic Analysis* (New York - London 1929,S.377)
10. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Thallium
11. H.J. Born, H. Vogg, *Z. Naturforsch.* 15a, 738 (1960)
12. K.Hess, H. Frahm, *Ber.deu.chem.Gesell.* 71, 2627 (1938)
13. *Arbeitsmethoden im Radioisotopen-Laboratorium Faires-Parks*
14. *Radiophysikalisches und Radiochemisches Grundpraktikum*
Herforth-Koch
15. G. Akerlöf, *J.Am.Chem.Soc.* 58, 1241 (1936)
16. H.Mc.Kay, *Nature* 142,997, 1938
17. *Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen*
K.Schwabe
18. K. Schwabe, *Z. Elektrochem.* 61, 484 (1957)
Z.physikal.Chem.(Leipzig), Sonderheft S.289, (1958)
19. P. Henderson, *Z. physik.Chem.* 59, 118 (1907)
20. N.G. Foster, E.S. Amis, *Z.physik.Chem.* NF 3, 365 (1955)
21. L.C. Connell, R.I. Hamilton, *Proc.Roy.Soc.(London)Ser.A.* 147
22. G. Kortüm, H.Wilski, *Z.physik.Chem.NF* 2 (1954) 256
23. G. Kortüm, Weller, *Z. Naturforsch.* 5A (1950) 590
24. G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie* S. 223
25. Penna - Franca, R.W. Dodson, *J.Am.Chem.Soc.* 77,2651 (1955)
26. Harbottle, G. Dodson, R.W. *J.Am.Chem.Soc.* 70,880 (1948)
73,2442 (1951)
27. H. Taube, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*
S. 42

28. D.Cohen, J.C. Sullivan, J.C. Hindmann, J.Am.Chem.Soc.76,352
(1954)
29. W.L. Reynolds, R.. Lunnry, J.Chem.Phys. 23,2460 (1955)
30. H. Taube, H.J. Myers, J.Am.Chem.Soc. 76, 2103 (1954)
31. R.K. Murmann, H.Taube, F.A.Posey, J.Am.Chem.Soc. 79,262 (1957)
32. Chemiker Zeitung 77 (1953), Heft 12
33. Robinson, R.A.CW. Davis, J.Chem.Soc. (1937) 574
34. J.C. Sullivan, D.Cohen,J.C. Hindmann, J.Am.Chem.Soc.79,3672
(1957)
35. J. Hudis, R.W. Dodson, J.Am.Chem.Soc. 78, 911 (1956)
36. J.A. Geddes, J.Am.Chem.Soc. 55, 4832 (1933)

Lebenslauf

Am 23.2.1934 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Rafael Pujol und seiner Ehefrau Carmen Solanes de Pujol in Lerida (Spanien) geboren.

Von 1939 bis 1944 besuchte ich die Elementarschule in Lerida und von 1944 bis 1950 die Oberschule "Instituto de Ensenanza Media" in Lerida. Das Examen de Estado, dem deutschen Abitur entsprechend, legte ich im Jahre 1950 an der Universität zu Barcelona ab.

Im Jahre 1950 begann ich, an der Universität Barcelona Chemie zu studieren und bestand am 25.10.1956 das Examen de Licenciatura en Ciencias, Seccion Quimicas, das der deutschen Diplomprüfung für Chemiker entspricht. In den folgenden Jahren absolvierte ich den letzten Teil meines Militärdienstes bei der Marine und half meinem Vater im Geschäft. Seit dem Sommersemester 1959 studierte ich an der Universität Frankfurt am Main, wo ich am Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann meine Doktorarbeit begann.

